Ueber

aromatische Amidoketone

und

einige chlorierte Ketohydrochinoline

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

W. Herwig

aus Münster in Westfalen.

ACAD. LAND. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1901

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

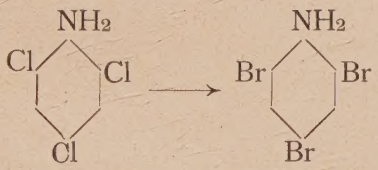
GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

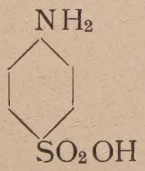
https://archive.org/details/IA41549202_0093

Einleitung.

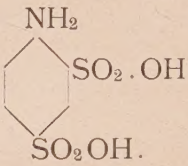
Die aromatischen Amine nehmen leicht Substituenten negativer Natur auf. So gelingt der Austausch von Kernwasserstoffatomen des Anilins gegen Chlor und Brom äusserst leicht. Schon beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung eines Anilinsalzes, oder beim Versetzen derselben mit Bromwasser wird Chlor, resp. Brom substituiert und zwar entstehen als Endprodukte die symmetrischen Trihalogenderivate.



Leicht bilden sich auch Sulfosäuren des Anilins. Während Halogen schon in der Kälte substituierend wirkt, gelangt man hier nur durch Erhitzen zum Ziel. Anilin, mit concentrierter Schwefelsäure erhitzt, liefert als erstes Sulfurierungsprodukt die Paraamidobenzolsulfosäure oder Sulfanilsäure

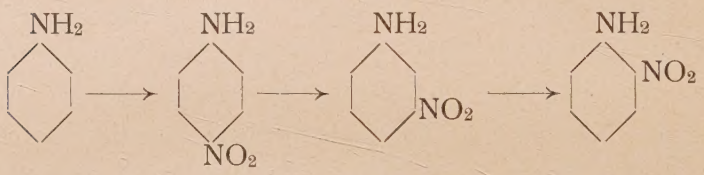


und als zweites Derivat die 2. 4 Anilindisulfosäure.



Mehr Sulfogruppen konnten bis jetzt in das Anilin nicht eingeführt werden.

Nitriert man das Anilin in schwefelsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure, so entstehen die isomeren Nitraniline nebeneinander.



Da die Amidogruppe des Anilins gegen viele Agentien sehr empfindlich ist, muss man sie oft vor der Überführung des Anilins in Substitutionsprodukte in geeigneter Weise schützen. Man erreicht diesen Zweck sehr bequem dadurch, dass man das Anilin acetyliert und das Acetanilid $C_6H_5NH.CO.CH_3$ der Substitution unterwirft. Nach erfolgter Reaktion kann dann die Acetylgruppe wieder durch Verseifen entfernt werden.

In manchen Fällen bewirkt auch schon die Gegenwart einer starken Säure durch Salzbildung einen ausreichenden Schutz der Amidogruppe.

Die Homologen des Anilins, das Toluidin, Xylidin resp. Äthylanilin durch eine Reaktion aus dem Anilin oder Acetanilid mit genügender Ausbeute aufzubauen, ist noch nicht gelungen. Mit Hilfe der Friedel-

Crafts'schen Synthese ist es unmöglich, eine Methyl- oder Äthylgruppe in das Anilin einzuführen. Diese Derivate erhält man durch Überführen des Toluols oder Xylols in die Mononitroverbindung und späteres Reduzieren derselben. Homologe des Anilins mit höheren Alkoholradicalen können auch durch eine Kernsynthese erhalten werden, wenn man Anilin mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 250—280° erhitzt. Das Alkyl stellt sich in die p-Stellung zur Amidogruppe. Aber auch diese Reaktion liefert nur geringe Ausbeute.

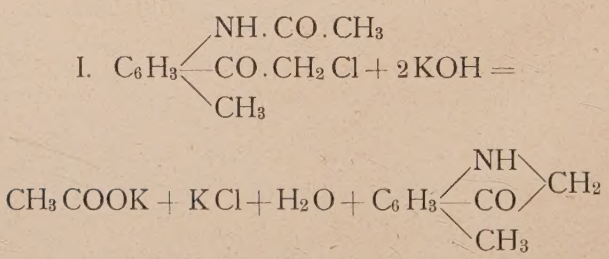
Die gegen Cl., Br, NO_2 und SO_2 OH schwach elektronegativen Säureradikale Acetyl, Propionyl oder Butyryl in Anilin einzuführen, unter Substitution des der Amidogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatomes ist schon vor längerer Zeit Klinger[1] gelungen. Derselbe erhitzte zu diesem Zweck Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Später erhielt Köhler[2] durch längeres Erhitzen von Acetanilid, Eisessig und syrupöser Phosphorsäure das p-Acetyl-Acetanilid. Beide Reaktionen liefern aber durchaus keine gute Ausbeute, sodass die aromatischen Amidoketone bis vor zwei Jahren schwer zugängliche Substanzen waren.

Kunckell[3] versuchte nach Friedel und Crafts aus Säurechloriden und Acetanilid Amidoketone aufzubauen. Anfangs nahm er nur Acetyl-

---

[1]) Berichte 17. 1613.
[2]) Deutsches Reichspatent No 56, 971.
[3]) Deutsches Reichspatent No. 105199. Berichte 33, 2641—2654.

chlorid, Acetanilid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Substanzen Acetyl-Acetanilid zu erhalten, gelang aber nicht. Alsdann wurde an Stelle von Acetylchlorid, dessen Chlorderivat, das Chloracetylchlorid, angewandt. Hier trat fast quantitative Substitution der Chloracetylgruppe ein. Ebenso leicht konnten nach dieser Reaktion die verschiedensten aromatischen Acidylamine durch Chloracetyl resp. Brompropionyl im Kern substituiert werden. Einige solche Verbindungen stellten auf Anregung Kunckell's Treutler[1] und Hecker[2] dar. So erhielten sie durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetanilid ein p-Chloracetyl-Acetanilid oder p-Acetamido-Chloracetophenon $Cl.CH_2.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid ein p-Methyl-o-Acetylamido-Chloracetophenon $CH_3C_6H_3(CO.CH_2Cl)NHCOCH_3$. Dass hier die Chloracetylgruppe die Orthostellung zur Acetylamidogruppe einnimmt, wurde durch die Darstellung eines p-Dimethylindigo aus dem Keton bewiesen. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen.



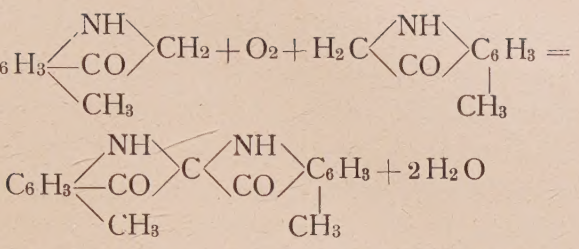
I. $C_6H_3(NH.CO.CH_3)(CO.CH_2Cl)(CH_3) + 2KOH =$

$CH_3COOK + KCl + H_2O + C_6H_3(NH)(CO)(CH_2)(CH_3)$

---

[1]) Dissertation, Rostock 1900.

[2]) Dissertation, Rostock 1900.

II. 

Durch Einwirkung von Brompropionylbromid auf Acettoluid erhielten dieselben ein Brompropionyl-o-Acettoluid.

Abermals wiederholte Kunckell seine Versuche mit Acetylchlorid, doch blieben dieselben trotz der verschiedensten Variationen erfolglos. Vielleicht war es nur die stärkere Elektronegativität der halogenisierten Säurechloride oder Bromide, die diese Reaktion so leicht eintreten liessen. Gelingt es überhaupt Säurechloride oder Bromide für diese Reaktion zu verwenden? Die Lösung dieser Frage fand Kunckell bei weiteren Versuchen. Als er grosse Mengen Aluminiumchlorid anwandte, an Stelle des Acetylchlorides das Bromid einwirken liess und die Reaktion durch Wärmezufuhr unterstützte, wurde das gewünschte Acetyl-Acetanilid in guter Ausbeute erhalten.

Meine Aufgabe war es, die Wirkung von Propionylchlorid und einigen höheren Säurechloriden bei dieser Reaktion eingehend zu studieren. Ich habe gefunden, dass Propionyl- und Butyrylchlorid für diese Reaktion mit gutem Erfolge zu verwenden sind.

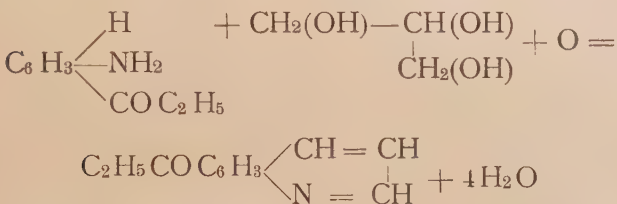
Zunächst liess ich Propionylchlorid auf Acetanilid einwirken. Es mussten dabei gleiche Molekulargewichte in Betracht kommen, doch nahm ich wegen

der Flüchtigkeit des Säurechlorides dasselbe im Überschuss. Verdünnungsmittel war getrockneter Schwefelkohlenstoff, angewandt in doppelter Gewichtsmenge des eigentlichen Reaktionsgemisches. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, am besten ohne Steigerohr und Kühler, war die Reaktion vollendet.

Ganz ähnlich wirkte Butyrylchlorid auf Acetanilid ein, doch zeigte sich das Reaktionsgemisch gegen Wärme viel empfindlicher. Ich erwärmte 2—3 Stunden und liess die Temperatur nicht über 40° steigen.

Die von mir erhaltenen Resultate beweisen, dass die Einführung von Säureresten in Acetanilid nicht von der Anzahl der in den Säurehalogeniden enthaltenen Halogenatome abhängig ist, und dass es auch im Allgemeinen gleichgültig ist, ob man Säurechlorid oder -bromid anwendet. Der niedrige Siedepunkt (55°) des Acetylchlorides muss demnach an dem Misslingen der Reaktion mit diesem Chlorid schuld sein. Alle über 80° siedenden Säurechloride und -bromide gehen diese Kernsubstitution ein. Es wächst sogar, wenn auch bei einigen Chloriden relativ, die Zunahme der Ausbeute an Amidoketon mit dem Steigen des Siedepunktes der Säurechloride. Die Ausbeute scheint bei einer Siedetemperatur von 90—150° des Säurechlorides ihren Höhepunkt erreicht zu haben. Bei einem höheren Siedepunkt muss entweder mehr Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff) oder weniger Aluminiumchlorid und eventuell letzteres sehr vorsichtig zugefügt werden, um die Reaktion nicht allzu heftig werden zu lassen und so

die Bildung harziger Nebenprodukte abzuschwächen. Die Amidoketone versuchte ich in Ketochinoline überzuführen. Da Anilin, seine Homologen, seine Nitro-, Chlor- und Bromverbindungen nach den verschiedenen Chinolinsynthesen die betreffenden Chinoline liefern, lag die Vermutung nahe, dass ich bei Anwendung der Skraup'schen Chinolinsynthese ein propionyl- resp. butyrylsubstituiertes Chinolin erhalten würde.



Die Versuche misslangen. Weswegen konnte nicht bestimmt erkannt werden. Vielleicht erlitt das Amidoketon durch oxydierende oder sulfurierende Eigenschaften der Schwefelsäure Veränderungen. Wahrscheinlich zersetzte sich das ganze Molekül der Amidoketone völlig. Dagegen konnte das Propionylmethylchinolin nach der Doebner und v. Millerschen Synthese mit einigen Abänderungen erhalten werden.

L. Behrend und E. Thomas[1] beschreiben ein ebenfalls nach der Doebner und v. Millerschen Synthese dargestelltes p-Acetylchinaldin. Während dieses in bei 92° schmelzenden Nadeln krystallisiert, bildet das Propionylchinaldin ein dickes Öl.

Ferner versuchte ich, wie in das Anilin, auch in das Chinolin eine Acetyl-, resp. Chloracetylgruppe

[1] Ber. 25, 2548.

einzuführen. Die Reaktion gelang aber erst, nachdem statt des Chinolins Acettetrahydrochinolin angewandt wurde, das heisst, der stark basische Charakter des Chinolins abgeschwächt war, wie dies Klünder[1] konstatierte.

Das Chloracetylacettetrahydrochinolin, für das Klünder den Schmelzpunkt 120° angiebt, ist ein Gemisch zweier Isomeren. Es gelang mir, dieselben durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. Die Schmelzpunkte waren 85° und 135° C.

Während von dem bei 135° schmelzenden Körper die Acetylgruppe nicht abgespalten werden konnte, gelang es mir, bei dem niedriger schmelzenden Produkte dieselbe zu entfernen.

Ferner erhielt ich Isomere bei der Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Acettetrahydrochinolin. Merkwürdigerweise entstand bei der Einwirkung von Brompropionylbromid auf Acettetrahydrochinolin kein isomerer Körper.

Hierdurch bestätigt sich meine schon bei den einfachen Säurechloriden gemachte Erfahrung, dass dieselben energischer wirken, wie die nur ein Halogen enthaltenden Säurederivate. Ihre Siedepunkte, die, wie gesagt, zum Gelingen der Reaktion wahrscheinlich eine grosse Rolle spielen, kommen hierbei weniger in Betracht, da sie nahe zusammenliegen.

Versuche, aus dem Acettetrahydrochinolin oder Chloracetylacettetrahydrochinolin durch Wegnahme der Hydrowasserstoffatome ein Acetylchinolin, resp.

---

[1]) Klünder, Inaug.-Diss., Rostock 1900.

Chloracetylchinolin zu erhalten, mussten als aussichtslos aufgegeben werden.

Es blieb noch übrig, den Ort zu bestimmen, wo die Chloracetylgruppe eingetreten war. Ich versuchte sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung durch Oxydation eine Chinolinsäure zu erhalten. Leider schlugen alle dahin zielenden Versuche fehl.

In dem hydrierten Ring war die Chloracetyl-Gruppe nicht eingetreten. Um dies zu beweisen, wandte ich statt Acettetrahydrochinolin Acetpiperidin an. Trotz mehrfach angestellter Versuche mit verschiedenen Substanzmengen gelang es nicht, einen Säurerest einzuführen. Auf Grund dieser Erscheinung kann man wohl als bestimmt annehmen, dass der hydrierte Ring auch des Acetylacettetrahydrochinolins für die Aufnahme einer Chloracetyl-Gruppe nicht empfänglich ist.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Propionylchlorid auf Acetanilid.

Zu einer Mischung von 10 g Acetanilid, 30 g Schwefelkohlenstoff und 15 g Propionylchlorid wurde im Laufe einer halben Stunde 30—40 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen gegeben. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff fand lebhafte Reaktion statt. Die erst weisse Mischung nahm eine graue Farbe an und schied eine dickflüssige Masse von ebenfalls grauer Farbe ab, die von dem überflüssigen Schwefelkohlenstoff bedeckt wurde. Um die Reaktion vollkommen durchzuführen, erhitzte ich noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade, am besten ohne Steigerohr und Kühler. Der Schwefelkohlenstoff verdunstete und das Reaktionsgemisch nahm eine tiefrote Farbe an. Das gebildete Aluminiumdoppelsalz zersetzte ich durch vorsichtiges Eintragen in Eiswasser. Bei diesem Vorgang fand starke Wärmeentwicklung statt, unter Auftreten von Salzsäuredämpfen. Es schied sich eine feste Masse ab, die auf einem Trichter gesammelt und zur Entfernung etwa nicht zersetzter

Aluminiumverbindungen mit kalter, verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wurde. Die auf dem Thonteller getrocknete Masse bestand aus schwach rot gefärbten, bröckelichen Teilchen. Dieselben wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht, um harzige Nebenprodukte zu entfernen. Ich filtrierte ab und liess die Lösung erkalten. Es schieden sich bald blassgelbe Nadeln aus, die bei 161 ° C glatt schmolzen. Ich erhielt so aus 10 g Acetanilid 5—6 g des gewünschten Körpers.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung

das p-Acetylamidopropiophenon oder p-Propionyl-Acetanilid

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,CH_3\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases}$$

löste sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser.

I. Kohlenwasserstoff bestimmung:

0,1324 g Substanz ergaben 0,3345 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1003 g Substanz ergaben bei 16° C und 745 mm Druck 6,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C = 69,11 %	C = 68,79 %
H = 6,81 „	H = 6,89 „
N = 7,30 „	N = 7,40 „

Bei nicht genügender Reaktion entstand eine Verbindung, die bei 98° C schmolz. Sie hatte dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie das p-Acetylamidopropiophenon. Es war das bereits früher dargestellte Propionyl-Acetanilid.

$$C_6H_5N\begin{cases}CO\,.\,CH_3\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases}$$

I. Stickstoffbestimmung:

0,1448 g Substanz ergaben bei 16° C und 750 mm Druck 9,1 ccm Stickstoff.

II. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2015 g Substanz ergaben 0,5101 g CO_2 und 0,1269 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N = 7,30 %	N = 7,23 %
C = 69,11 „	C = 69,09 „
H = 6,81 „	H = 6,99 „

p-Amido-Propiophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases}$$

Um aus dem p-Acetylamidopropiophenon die freie Base herzustellen, wurde dasselbe mit ungefähr der doppelten Gewichtsmenge starker Salzsäure 20 Minuten gekocht, wobei die Salzsäure die Acetylgruppe als Essigsäure abspaltete.

Ich erhielt so eine schwach gelbgefärbte Lösung von salzsaurem p-Amidopropiophenon. Durch vor-

sichtiges Zufügen einer starken, kalten Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion gelang es, die Base in glänzenden, gelben Blättchen abzuscheiden. Da sich das Amidoketon in Wasser löst, durfte ich nur in möglichst concentrierter Lösung die Fällung vornehmen. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden lange, gelbe Nadeln erhalten, die bei 140° C schmolzen, in Alkohol und Chloroform sich leicht, in Äther dagegen sich wenig lösten.

Erst nach einiger Übung gelangte ich zu befriedigenden Ausbeuten, ungefähr 80% der berechneten Menge.

Stickstoffbestimmung:

0,1232 g Substanz ergaben bei 16° und 756 mm Druck 10,2 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9 H_{11} NO$:	
$N = 9{,}40\ \%$	$N = 9{,}6\ \%$.

Salzsaures p-Amidopropiophenon.

$$C_6 H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_3 \end{cases} . HCl$$

Das salzsaure Salz der vorstehenden Verbindung wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine wasserfreie Benzollösung des p-Amidopropiophenons erhalten. Im Benzol entstand ein Niederschlag, der längere Zeit getrocknet wurde, um die letzten Spuren von Benzol zu entfernen. Noch anhaftende Salzsäure wurde durch längeres Aufbewahren im Exsikkator neben Kaliumhydrat

beseitigt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus demselben in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 225 °.

Chlorbestimmung:

0,2400 g Substanz ergaben 0,1874 g Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9 H_{12} NO Cl$:	
$Cl = 19{,}1\ \%$	19,29 %.

Schwefelsaures p-Amidopropiophenon.

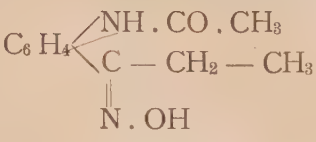
$$\left[C_6 H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{cases}\right]_2 H_2 SO_4$$

p-Amidopropiophenon wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit dem mehrfachen Volumen wasserfreien Äther, dem einige Tropfen concentrierter reiner Schwefelsäure zugesetzt waren, vermischt. Das schwefelsaure Salz schied sich sogleich in weissen Flocken ab, die jedoch bald krystallinisch wurden.

Beim Trocknen verfuhr ich ebenso wie beim salzsauren Salz. Aus Alkohol krystallisierte dieses Salz in schönen, reinweissen Blättchen aus, die bei 225° C schmolzen.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{18} H_{24} O_6 N_2 S$	
$S = 8{,}07\ \%$	$S = 8{,}42\ \%$.

Oxim des Acetylamidopropiophenon.



Der Ketoncharakter des Acetylamidopropiophenons tritt durch Bildung eines Oxims deutlich hervor.

Zur Darstellung des Oxims liess ich molekulare Mengen von p-Acetylamidopropiophenon und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler kochen.

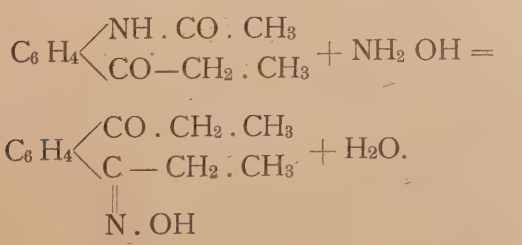
Nach Zusatz von Wasser schied sich das Ketoxim in feinen, weissen Nädelchen ab, die sich aus Alkohol umkrystallisieren liessen und dann den Schmelzpunkt 153° C hatten.

Stickstoffbestimmung:

0,1180 g Substanz ergaben bei 16° C und 750 mm Druck 14,2 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11} H_{14} N_2 O_2$:	
$N = 13{,}60\ \%$	$N = 13{,}81\ \%$.

Die Reaktion erklärt folgende Gleichung:



Benzoyl-p-Amidopropiophenon.

Das Amidopropiophenon lässt sich leicht benzoylieren. Um dieses zu erreichen, löste ich eine geringe Menge des Ketons in Alkohol und fügte dann die berechnete Menge Benzoylchlorid zu. Nachdem ich das Gemisch einige Zeit erwärmt hatte, bildeten sich perlmutterartig glänzende Blättchen, die mit kochendem Wasser behandelt wurden. Dadurch wurden Verunreinigungen, wie unverändertes Keton, Benzoesäureäthylester, Benzoesäure entfernt Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden schöne, seidenglänzende Nadeln erhalten, die bei 194° C unter Zersetzung schmolzen.

Die Reaktion erklärt folgende Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases} + C_6H_5\,CO\,.\,Cl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases} + H\,Cl$$

p-Propionylphenyl-Carbaminsäureäthylester.

Eine wässerige, warme Lösung von p-Amidopropiophenon wurde mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Nach kurzer Zeit bildeten sich lange, weisse Nadeln. Dieses Urethan liess sich aus verdünnten Alkohol leicht umkrystallisieren und schmolz bei 154° C.

Der Körper bildete sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\,C_2H_5\end{cases} + Cl\,COO\,C_2H_5 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,O\,.\,C_2H_5\\CO\,.\,C_2H_5\end{cases} + HCl$$

Stickstoffbestimmung:

0,2788 g Substanz ergaben bei 22° C und 750 mm Druck 12,5 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}NO_3$:	
$N = 5{,}0\,\%$	$N = 5{,}1\,\%$.

p-Propionylphenyl-Harnstoff.

Das salzsaure Salz des p-Amidopropiophenon wurde in heissem Wasser gelöst und in Wasser ebenfalls gelöstes cyansaures Kalium zugesetzt. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, der aus der Amidobase, dem salzsauren Salz derselben und dem Harnstoff bestand. Durch Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser konnte letztere von den in Wasser leicht löslichen Stoffen getrennt werden. Aus Alkohol krystallisierte die Verbindung in feinen, hellen Nadeln, die bei 218° C schmolzen.

Die Reaktion vollzog sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\,.\,C_2H_5\end{cases} + K\,C\,NO + HCl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,NH_2\\CO\,.\,C_2H_5\end{cases} + K\,Cl.$$

Stickstoffbestimmung:

0,1812 g Substanz ergaben bei 22° C und 751 mm Druck 24 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10} H_{12} N_2 O_2$:	
N = 14,5 %	N = 14,8 %.

Di-Propionylphenyl-Harnstoff.

p-Amidopropiophenon wurde in Benzol gelöst und Phosgen im Überschuss zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei von salzsaurem Salz der Base und dem Di-Propionylphenyl-Harnstoff. Es reichte hin, das rohe Produkt auf dem Filter mit siedendem Wasser zu behandeln, wodurch das salzsaure Salz in Lösung ging. Zurück blieben feine, analysenreine Krystallblättchen, die bei 271° C schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2142 g Substanz ergaben bei 14° C und 746 mm Druck 16,2 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{19} H_{20} N_2 O_3$:	
N = 8,64 %	N = 8,73 %.

Die Reaktion vollzog sich nach folgender Gleichung:

$$\left[C_6 H_4 \begin{matrix} CO \,.\, C_2 H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right]_2 + CO\,Cl_2 =$$

$$CO \begin{matrix} NH \,.\, C_6 H_4 \,.\, CO \,.\, C_2 H_5 \\ NH \,.\, C_6 H_4 \,.\, CO \,.\, C_2 H_5 \end{matrix} + 2\,H\,Cl.$$

Einwirkung von n-Butyrylchlorid auf Acetanilid.

Das Homologe des Acetylamidopropiophenons,

das **p-Acetylamido-n-Butyrophenon**

entstand durch 2—3 stündiges gelindes Erhitzen von 10 g Acetanilid, 20 g Schwefelkohlenstoff, 20 g n-Butyrylchlorid und 30 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade. Die Reaktionserscheinungen waren ähnlich wie bei dem Homologen. Zu bemerken ist noch, dass es längeren Stehens bedurfte, bis das in Eiswasser eingetragene Reaktionsgemisch fest wurde. Die harte, dunkelgefärbte Masse wurde in heissem Wasser gelöst und zur Wegnahme harziger Nebenprodukte mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schieden sich weisse Nadeln ab, die bei 142° C schmolzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich leicht lösten.

Stickstoffbestimmung:

0,1642 g Substanz ergaben bei 14° C und 751 mm Druck 9,5 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}NO_2$:	
N = 6,7 %	N = 6,8 %.

p-Amido-n-Butyrophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3\end{cases}$$

Es wurde erhalten durch Kochen des p-Acetylamido-n-Butyrophenon mit starker, reiner Salzsäure.

Die goldgelbe Lösung wurde mit ungefähr dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und etwa sich abscheidende Verunreinigungen abfiltriert. Durch vorsichtiges Zusetzen einer concentrierten Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion gelang es, die freie Base in blassgelben Blättchen abzuscheiden. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie weisse, verfilzte Nadeln, die bei 84° C schmolzen und sich in Alkohol leicht lösten.

I. Stickstoffbestimmung:

0,1051 g Substanz geben bei 16° C und 748 mm Druck 8 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden:
N = 8,58%	N = 8,71%

II. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1528 g Substanz ergaben 0,4111 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$.	Gefunden:
C = 73,62%	C = 73,37%
H = 7,97 „	H = 7,99 „

Salzsaures p-Amido-n-Butyrophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CO.C_3H_7\end{cases}$$

Diese Verbindung wurde erhalten durch Einleiten von getrockneter, gasförmiger Salzsäure in eine Benzollösung von p-Amido-n-Butyrophenon. Sie bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178° C.

Chlorbestimmung:

0,1123 g Substanz ergaben 0,0803 g Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_{14}NOCl$	
Cl = 17,8 %	Cl = 17,6 %.

Schwefelsaures p-Amido-n-Butyrophenon.

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO.C_3H_7\end{matrix}\right]_2 H_2SO_4.$$

Das schwefelsaure Salz wurde gerade so dargestellt, wie das des Homologen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es schöne perlmutterartig glänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 216° C.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20}H_{28}O_6N_2S$:	
S = 7,54 %	S = 7,71 %.

p-Butyrylphenyl-Carbaminsäureäthylester.

Ich versetzte eine wässrige Lösung von p-Amidobutyrophenon mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylesters. Nach kurzer Zeit bildeten sich feine weisse Nadeln. Dieses Urethan

$$C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.OC_2H_5\\CO.C_3H_7\end{matrix}$$

löste sich in Alkohol und Chloroform und schmolz bei 128° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1208 g Substanz ergaben bei 21° C und 756 mm Druck 6,3 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{17}O_3N$:	
$N = 5,95\%$	$N = 5,82\%$.

p-Butyrylphenyl-Harnstoff.

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH_2\\CO.C_3H_7\end{cases}$$

Der Harnstoff wurde durch Versetzen einer wässerigen Lösung von cyansaurem Kalium mit der molekularen Menge von, in Wasser gelöstem, salzsauren Amido-Butyrophenon erhalten. Er bildete feine, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 194° C.

Stickstoffbestimmung:

0,0843 g Substanz ergaben bei 15° C und 746 mm Druck 9,7 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:	
$N = 13,55\%$	$N = 13,34\%$.

Di-Butyrylphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO.C_3H_7\\NH.C_6H_4.CO.C_3H_7\end{cases}$$

Phosgen in Benzollösung mit in Benzol gelöstem Amido-Butyrophenon zusammengebracht liefert den Di-Butyrylphenylharnstoff in weissen Blättchen, die bei 235° C schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1802 g Substanz ergaben bei 14° C und 753 mm Druck 12 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{21}H_{24}O_3N_2$:	
N = 7,95%	N = 7,76%.

Benzoyl-p-Amido-n-Butyrophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\CO.C_3H_7\end{cases}$$

Das Amidoketon wurde in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid zugesetzt. Es entstand ein Krystallbrei, aus dem die Nebenprodukte durch Ausziehen mit Wasser entfernt wurden. Aus Benzol umkrystallisiert bildet es lange, bei 170° C schmelzende Nadeln, die sich in heissem Alkohol schwer lösten und in Äther unlöslich waren.

Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Acetanilid.

Zu einem Gemisch von 10 g Acetanilid und 20 g Isobutyrylchlorid setzte ich 30 g Aluminiumchlorid zu. Als Verdünnungsmittel nahm ich Schwefelkohlenstoff. Die Hoffnung, ein Acetylamido-Isobutyrophenon

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.CH_2\\CO.CH(CH_3)_2\end{cases}$$

zu erhalten, erfüllte sich nicht. Auffallend war schon, dass das abgetötete Keton nicht fest werden wollte, sondern eine zähflüssige, syrupartige Masse blieb. Im Vakuum erhielt ich eine Fraktion, die ein helles Öl bildete und beim Stehen zu einer weissen, halbfesten Masse erstarrte. Die Analyse zeigte keine nur annähernd richtigen Resultate für obige Formel.

Da die Vermutung nahe lag, dass das Gemisch aus verschiedenen Zersetzungsprodukten bestand, versuchte ich den Körper vermittelst eines seiner Salze, dem salzsauren Salz, zu isolieren. Durch Lösen in Benzol und Einleiten von gasförmiger Salzsäure entstand ein weisser Niederschlag. Derselbe war chlorhaltig, zerfloss aber an der Luft und stimmte nicht auf die Formel.

Von den Amidoketonen ausgehend, wurde versucht, ein Propionyl-, resp. Butyryl-Chinolin darzustellen. Es gelang aber nicht, weder nach der Skraupschen, noch irgend einer andern Synthese, die gewünschten Chinoline zu erhalten.

Darstellung von Propionylchinaldin aus Amidopropiophenon.

10 g Amidopropiophenon wurden in der gleichen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure gelöst. Dann wurden aus dem Tropftrichter 4 g Paraldehyd

langsam zugesetzt. Auftretende Erwärmung mit gleichzeitiger Harzabscheidung zeigten ein zu schnelles Zusetzen des Aldehyds an und verminderten die Ausbeute ganz bedeutend. Das fest verschlossene Gefäss liess ich 24 Stunden stehen und erwärmte dann vorsichtig ohne jetzt auftretende Harzbildungen zu berücksichtigen. Die dunkelgefärbte, dickflüssige Masse wurde mit Wasser verdünnt und die Harze abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich ein braunes Öl aus, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 200—240° C und 10 mm Druck ging ein Körper über, welchen ich in Salzsäure löste und dann mit Tierkohle kochte. Beim Zusatz von Natronlauge liess sich ein Öl ausäthern, das nach dem Absaugen des getrockneten Äthers als gelbe Flüssigkeit zurückblieb. Beim nochmaligen Destillieren ging bei 225—230° C und 9 mm Druck ein wasserhelles, gelbgefärbtes Öl über, das sich an der Luft allmählich bräunte und durch die Analyse als Propionyl-Chinaldin erkannt wurde.

Die Reaktion erfolgte nach folgenden Gleichungen.

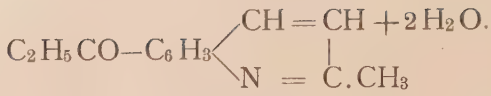
I.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_2H_5\\NH_2\end{cases} + O\,CH\,CH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_2H_5\\N = CH\,.\,CH_3\end{cases} + H_2O$$

II.

$$C_6H_3\begin{cases}CO\,C_2H_5\\H\\N = CH\,.\,CH_3\end{cases} + O = + O\,CH\,CH_3$$

III.



Da die Ausbeute eine sehr geringe und das Ausgangsmaterial sehr theuer war, stand ich von weiteren Versuchen ab. Um auf einem anderen Wege zum Acetylchinolin zu gelangen, ging ich vom Chloracetyltetrahydrochinolin aus und versuchte von diesem Körper das Acetyl der Acidylgruppe durch Abspaltung, die Hydrowasserstoffatome der Tetrahydroverbindung durch Oxydation zu entfernen.

Die Versuche mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln blieben ohne Erfolg. Näher eingehen möchte ich auf die Oxydation mit essigsaurem Quecksilberoxyd. Letzteres wurde mit Chloracetyltetrahydrochinolin 2, 4 und 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Neben einer starken Harzbildung hatte sich Quecksilber in Kügelchen ausgeschieden. Die rotbraune Flüssigkeit wurde abfiltriert und mit Alkali übersättigt. Mit Wasserdämpfen ging in geringen Mengen ein Öl über, welches sich als Chinolin erwies.

Die Abspaltung der Acetylgruppe wurde durch Erhitzen mit Salzsäure von verschiedener Concentration versucht. Es gelang auf keinerlei Art und Weise dieselbe zu entfernen. Durch 12stündiges Erhitzen im Schiessrohre wurden beide Gruppen, sowohl Acetyl-, als auch Chloracetylgruppe abgespalten. Im Schiessrohre befand sich über einer harzigen Masse eine braunrote Flüssigkeit. Durch Wasser

verdünnt und alkalisch gemacht, ging mit durchgeleiteten Wasserdämpfen ein Öl über, das sich durch Geruch und Analyse als Tetrahydrochinolin erwies.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1270 g Substanz ergaben 0,3792 g CO_2 und 0,0860 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}N$:	Gefunden:
C = 81,20 %	C = 81,41 %
H = 8,27 „	H = 7,52 „

Dass die Substanz Tetrahydrochinolin war, wurde durch das salzsaure Salz ebenfalls bestätigt.

Einwirkung von Chloracetylchlorid, Dichloracetylchlorid und Brompropionylbromid auf Acettetrahydrochinolin.

Das Acetylacettetrahydrochinolin ist bereits von Klünder[1] dargestellt worden. Derselbe löste 7,5 g Acetyltetrahydrochinolin und 15 g Chloracetylchlorid in 30 g wasserfreien Schwefelkohlenstoff und gab 30 g Aluminiumchlorid hinzu. Nach zwei Stunden war die Reaktion vollendet. Die in Eiswasser abgetötete Masse krystallisierte er aus Alkohol um und bestimmte den Schmelzpunkt zu 120—121° C.

---

[1]) Klünder, Inaug.-Diss., Rostock 1900.

Die so dargestellte Verbindung kochte ich mit starker Salzsäure, wobei sie sich vollständig löste. Beim Zusatz von Wasser krystallisierten lange weisse Nadeln aus mit dem Schmelzpunkt 135 ° C.

Da der Schmelzpunkt um 15 ° C von dem Klünder'schen abwich, analysierte ich den bei 135 °C schmelzenden Körper und fand, dass er völlig übereinstimmte mit dem angewandten, bei 120 ° C schmelzenden Produkt.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1423 g Substanz ergaben 0,323 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2011 g Substanz ergaben bei 18 ° C und 756 mm Druck 10,5 ccm N.

III. Chlorbestimmung:

0,0998 g Substanz ergaben 0,0562 AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}NO_2Cl$:	Gefunden:
C = 62,11 %	C = 61,9 %
H = 5,57 „	H = 5,99 „
N = 5,57 „	N = 6,27 „
Cl = 13,94 „	Cl = 13,9 „

Die Erhöhung des Schmelzpunktes liess sich erst durch das in der Mutterlauge gefundene Isomere erklären. Bei nicht genügenden Mengen von Alkohol krystallisierte ein Teil des Isomeren aus. Von letzterem lässt sich, wie ich später zeigen werde, die Acetylgruppe abspalten. Es bildet sich dann ein salzsaures Salz, welches auch beim Zusatz von

Wasser in Lösung bleibt. Getrennt von seinem Isomeren zeigte nun das Chloracetylacettetrahydrochinolin mit 135° C seinen wahren Schmelzpunkt.

Der grössere Teil des Isomeren befand sich in der alkoholischen Mutterlauge. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Rohsubstanz krystallisierte aus Wasser in feinen, weissen, gruppenförmig geordneten Nädelchen, die sich in Alkohol und Äther leicht lösten und bei 85° C schmolzen.

I. Kohlenstoffbestimmung:

0,1206 g Substanz ergaben 0,2753 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1092 g Substanz ergaben bei 20° C und 758 mm Druck 5,5 ccm N.

III. Chlorbestimmung:

0,1290 g Substanz ergaben 0,0749 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}NO_2Cl$:	Gefunden:
C = 62,1 %	C = 62,25 %
H = 5,57 „	H = 6,23 „
N = 5,57 „	N = 5,73 „
Cl = 13,94 „	Cl = 14,18 „

Durch vorsichtiges Kühlen und ganz allmähliges Zusetzen des Aluminiumchlorides gelang es die geringe Ausbeute des Isomeren etwas zu erhöhen

Chloracetyltetrahydrochinolin.

Das bei 85° schmelzende Produkt wurde im Schiessrohr mit verdünnter Salzsäure mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Durch mehrmaliges Schütteln wurde die geschmolzene Substanz innig mit der Salzsäure vermischt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser verdünnt und die nicht gelösten Teile abfiltrirt. Durch vorsichtiges Neutralisieren wurde ein gelbes Pulver abgeschieden, das sich in heissem Wasser und Alkohol löste und bei 135° C schmolz.

Chlorbestimmung:

1. 0,0913 g Substanz gaben 0,0628 g Ag Cl.
2. 0,1234 g Substanz gaben 0,0875 Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}NOCl$:	
Cl = 16,95 %	Cl = 16,75 %, 17,31 %

Monobromchloracetylacettetrahydrochinolin.

$BrC_9H_8N.CO.CH_3.CO.CH_2Cl$:

Chloracetylacettetrahydrochinolin wurde in Chloroform gelöst und vorsichtig erwärmt. Ich liess dann die molekulare Menge Brom aus einem Tropftrichter zufliessen. Nach 2—3 Stunden war die Reaktion vollendet. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrate krystallisierte

die Monobromverbindung in schimmernden Blättchen aus, die sich in Chloroform leicht lösten und bei 170° C schmolzen.

I. Stickstoffbestimmung:

0,1291 g Substanz ergaben bei 21° C und 749 mm Druck 5,4 ccm N.

II. Chlor- und Brombestimmung:

0,1211 g Substanz ergaben 0,1242 g AgCl + AgBr.
Gewichtsverlust im Chlorstrom 0,0166 g.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2ClBr$:	Gefunden:
N = 4,23 %	N = 4,69 %
Cl = 10,60 „	Cl = 10,00 „
Br = 24,24 „	Br = 24,6 „

Monobromisochloracetylacettetrahydrochinolin.

$Br.N.C_9H_8.CO.CH_3.CO.CH_2Cl$.

Der isomere, bei 85° C schmelzende Körper wurde in gleicher Weise bromiert. Er bildete helle rötlich schimmernde Krystallblättchen mit dem Schmelzpunkt 143° C.

Analyse:

I. Stickstoffbestimmung:

0,083 g Substanz ergaben bei 20° C und 746 mm Druck 3 ccm N.

II. Chlor- und Brombestimmung:

0,1816 g Substanz ergaben 0,1863 g AgCl + AgBr.
Gewichtsverlust im Chlorstrome 0,0153 g.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2ClBr$:	Gefunden:
N = 4,23 %	N = 4,05 %
Cl = 10,60 „	Cl = 10,84 „
Br = 24,24 „	Br = 23,78 „

Nachdem durch Einführung des Broms das Molekül des Chloracetylacettetrahydrochinolin überlastet erschien, wurde nochmals versucht, die Acetylgruppe zur Abspaltung zu bringen, aber auch jetzt misslangen alle dahin zielende Versuche.

Einwirkung von Chloracetylacettetrahydrochinolin auf Tetrahydrochinolin.

Beim Erhitzen dieser Körper entstand eine zähflüssige Masse, aus welcher sich beim Zusatz von Wasser eine zusammengeballte Substanz ausschied. Dieselbe wurde auf dem Thonteller hart, zeigte noch Chlorreaktion und liess sich nicht umkrystallisieren, bestand also augenscheinlich aus Zersetzungsprodukten.

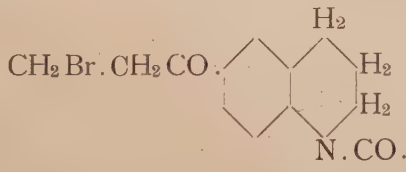
Ebenso resultatlos verlief eine Einwirkung von Diäthylamin auf Chloracetylacettetrahydrochinolin.

Brompropionylacettetrahydrochinolin.

Zu einer Mischung von 15 g Brompropionylbromid, 7 g Acettetrahydrochinolin und 30—40 g wasserfreien Schwefelkohlenstoff wurden nach und nach 30 g frisch gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugesetzt. Die zuerst goldgelbe Lösung trübte sich

schnell und teilte sich in zwei Schichten, von denen die untere sich schnell verdickte und dunkelrot färbte. Unter gelinder Wärmezufuhr war die Reaktion in 2—3 Stunden vollendet. Die zähflüssige, untere Schicht wurde in Eiswasser gegossen, um das organische Aluminiumdoppelsalz zu zersetzen. Die abgeschiedene, feste Masse wurde auf dem Filter gesammelt und zur Entfernung etwa ausgefallener Aluminiumverbindungen mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gewaschen. Die auf Thonplatten getrocknete Substanz wurde in Alkohol gelöst und zur Entfernung harziger, dunkel gefärbter Nebenprodukte mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, hellglänzende Krystallblättchen aus, die in Wasser und Äther unlöslich waren und bei 175° C schmolzen.

Für die so dargestellte Verbindung kam die Stellung der neueingetretenen Brompropionylgruppe in Betracht. Es wurde folgende Konstitution angenommen.



Ein Beweis konnte auch hier nicht erbracht werden, da eine Oxydation mit Kaliumpermanganat misslang.

I. Stickstoffbestimmung:

0,1826 g Substanz ergaben bei 18° C und 745 mm Druck 7,5 ccm N.

II. Brombestimmung:

0,1408 g Substanz ergaben 0,0856 Ag. Br.

Berechnet für $C_{14}H_{16}NO_2Br$:	Gefunden:
N = 4,51 %	N = 4,62 %
Br = 25,80 „	Br = 25,71 „

Ein Isomeres war bei der Darstellung des Brompropionylacettetrahydrochinolins nicht entstanden, auch gelang es nicht die Acetylgruppe abzuspalten.

Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Acettetrahydrochinolin.

Eine Mischung von 10 g Dichloracetylchlorid, 5 g Acetyltetrahydrochinolin und 30 g wasserfreien Schwefelkohlenstoff wurde innerhalb einer halben Stunde mit frisch gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff, fand eine lebhafte Reaktion statt. Die zuerst hellgelbe Lösung nahm eine graue Farbe an und trennte sich in zwei Schichten. Es bildete sich eine dickflüssige Masse, die von dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff bedeckt wurde. Nach Beendigung der freiwilligen Reaktion wurde solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Schwefelkohlenstoff verdampft war und die zurückbleibende Masse eine dunkelrothe Färbung angenommen hatte. Das entstandene Aluminiumdoppelsalz wurde durch Eiswasser zersetzt. Neben starker Salzsäureentwicklung fand Abscheidung

einer grauen, halbfesten Masse statt. Die auf Thonplatten gestrichene Substanz wurde nach einiger Zeit fest. Durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Tierkohle wurden harzige, dunkel gefärbte Nebenprodukte entfernt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, perlmutterartig glänzende Krystallblättchen aus.

Die so erhaltene Verbindung des

Dichloracetylisoacettetrahydrochinolin

$N.C_9H_9CO.CH_3.COCHCl_2$ löste sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und schmolz bei 165° C.

I. Stickstoffbestimmung:

0,2104 g Substanz ergaben bei 15° C und 752 mm Druck 9,1 ccm N.

II. Chlorbestimmung:

0,1450 g Substanz gaben 0,1120 g AgCl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{13}NO_2Cl_2$:	
N= 4,89 %	N= 5,01 %
Cl = 24,82 „	Cl = 24,91 „

Zugleich mit dem vorherbeschriebenen Körper bildete sich ein bei 98° C schmelzender Körper, der durch die Analyse als ein

Dichloracetylisoacettetrahydrochinolin

erkannt wurde. Die alkoholische Mutterlauge des Dichloracetylacettetrahydrochinolins wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine bräunliche, nicht ganz feste Masse zurück. Die heisse, wässerige Lösung wurde mit Tierkohle zur Entfernung von

Verunreinigungen längere Zeit gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten feine, verfilzte Nadeln aus, die sich in Alkohol, Chloroform und Äther leicht lösten.

Analyse:

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1278 g Substanz ergaben 0,2542 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1850 g Substanz ergaben bei 16° C und 746 mm Druck 7,6 ccm N.

III. Chlorbestimmung:

0,1108 g Substanz ergaben 0,0694 Ag Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NCl_2$:	Gefunden:
C = 54,55 %	C = 54,24 %
H = 8,33 „	H = 9,07 „
N = 4,89 „	N = 4,70 „
Cl = 24,82 „	Cl = 24,91 „

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetpiperidin.

5 g Acetpiperidin löste ich in 45 g Schwefelkohlenstoff gab 20 g Chloracetylchlorid hinzu und setzte innerhalb 10 Minuten 25 g pulverisiertes Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion war heftig. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse in

Wasser gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nur Acetpiperidin.

Ein zweiter und dritter Versuch ergaben ebenfalls kein Resultat. Obgleich ich die Menge des Aluminiumchlorides und die des Chloracetylchlorids bedeutend vergrösserte und obgleich ich das Reaktionsprodukt längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzte, konnte ich doch die gewünschte Substitution eines Wasserstoffatoms nicht erzwingen.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Privatdocent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in reichem Maasse zu teil wurden, auszusprechen.